

⑨ 公開特許公報(A)

平3-167739

⑪ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

H 01 J 29/88
G 02 B 1/10
H 01 J 9/20Z 7525-5C
A 8106-2H
7525-5C

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 帯電防止膜

⑯ 特 願 平1-306458

⑰ 出 願 平1(1989)11月28日

⑱ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日取山3-20-25
 ⑱ 発 明 者 真 田 恭 宏 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404 くぬぎ台団地1-11-201
 ⑱ 発 明 者 阿 部 啓 介 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
 ⑱ 発 明 者 久 保 田 恵 子 神奈川県横浜市神奈川区沢渡59-21-103
 ⑲ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 堀 村 繁 郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

帯電防止膜

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化スズ粒子及び/又はSb、F、Pの内少なくとも1種をドーブした酸化スズ粒子を、アルカリによりpHを9~13に調整した水中に分散した水分散ゾル、或は該水分散ゾル中の水分の一部を有機溶媒に置換したゾルを基体上に塗布した後加熱することを特徴とする帯電防止膜。

(2) 酸化スズ粒子及び/又はSb、F、Pの内少なくとも1種をドーブした酸化スズ粒子を、アルカリによりpHを9~13に調整した水中に分散した水分散ゾル、或は該水分散ゾル中の水分の一部を有機溶媒に置換したゾルに、MgF₂、ケイ素化合物の少なくとも1種を含む溶媒を混合して得た溶媒を基体上に塗布した後加熱したことを特徴とする帯電防止

膜。

(3) 該帯電防止膜表面に防眩用の凹凸を形成せしめた請求項1又は2記載の帯電防止膜。

(4) 基体上に形成された多層膜からなり、その内少なくとも1層が請求項1又は2記載の帯電防止膜である多層帯電防止膜。

(5) 該多層帯電防止膜の少なくとも1層が防眩用膜である請求項4記載の多層防眩帯電防止膜。

(6) 請求項1~5項いずれか1項記載の帯電防止膜を形成したガラス物品。

(7) 請求項1~5項いずれか1項記載の帯電防止膜を形成した陰極線管。

3. 発明の具体的な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はブラウン管パネル等の基体表面に塗布される帯電防止膜に関するものである。

〔従来の技術〕

ブラウン管は真空管で動作させるため起電力、或は誘電体に基体表面に静電気が誘起され

る。この静電気により板表面にほこりが付着しコントラスト低下を引き起こしたり、或は直接放れた瞬時に電気ショックによる不快感を生ずることが多い。

従来、上述の事柄を防止するためにブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みがかなり成されてきた。例えば特開昭63-76247号記載の通り、ブラウン管パネル表面を150℃程度に加熱しCVD法により酸化スズ及び酸化インジウム等の導電性酸化物を塗ける方法が採用されていた。しかしながらこの方法では装置コストがかかることに加え、ブラウン管を高温加熱するためブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下する等の問題があった。また導電層に用いる材料としては酸化スズが最も一般的であるが、この場合低温処理では高性能膜が得られにくい欠点があった。また特開昭62-230617号には酸化スズ粒子を酸水溶液またはアルカリ水溶液中で加熱処理してゾルを製造する旨に記載があるが、この

カリの少なくとも1種によりpHを9~13に調整した水溶液中に分散させることが重要である。酸化スズ粉末の添加量は水溶液に対して0.5~30重量%とすることが好ましい。これ以上粉末を添加すると均一なゾル化が難しく、またゾルの状態を安定に保持できない。アルカリとしては前述の如くLiOH、NaOH、NH₄OH、少なくとも1種を用いることが好ましく、KOHを用いた場合は均一なゾル化が難しい。また水溶液はpH9以下或は13以上では粉末を均一なゾルとすることが困難である。また分散する際、溶媒と粉末の接触を容易ならしめるため攪はんをおこなうことが好ましい。この場合、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等の粉砕機を用いることができる。また分散させる際には、20~100℃の範囲で加熱することもできる。溶液の粘度が上昇して攪はんする場合には減圧して粘度が低減できるようにする。この際にして酸化スズがコロイド粒子として分散した水性ゾルが得られる。この水性ゾル

方法では粒子の設置が避けられず高特性ゾルが得られにくい欠点があった。

[発明の解決しようとする課題]

本発明は従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、高特性帯電防止膜を新規に提供することである。

[課題を解決するための手段]

すなわち本発明は、前述の問題点を解決すべく、なされたものであり、酸化スズ粒子及び/又はSb、F、Pの内少なくとも1種をドーブした酸化スズ粒子を、アルカリによりpHを9~13に調整した水中に分散した水分散ゾル、或は水分散ゾル中の水分の一部を有機溶媒に置換したゾルを基体上に塗布した後加熱することによって帯電防止膜を提供するものである。

本発明で用いられる酸化スズ粒子或はSb、F、Pの内少なくとも1種をドーブした酸化スズ粒子は公知の種種の方法によって得られたもののいずれも好ましく採用可能である。本発明においてはまずこれら粒子をLiOH、NaOH、NH₄OH、のアル

カリの少なくとも1種によりpHを9~13に調整した水溶液中に分散させることが重要である。酸化スズ粉末の添加量は水溶液に対して0.5~30重量%とすることが好ましい。これ以上粉末を添加すると均一なゾル化が難しく、またゾルの状態を安定に保持できない。アルカリとしては前述の如くLiOH、NaOH、NH₄OH、少なくとも1種を用いることが好ましく、KOHを用いた場合は均一なゾル化が難しい。また水溶液はpH9以下或は13以上では粉末を均一なゾルとすることが困難である。また分散する際、溶媒と粉末の接触を容易ならしめるため攪はんをおこなうことが好ましい。この場合、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等の粉砕機を用いることができる。また分散させる際には、20~100℃の範囲で加熱することもできる。溶液の粘度が上昇して攪はんする場合には減圧して粘度が低減できるようにする。この際にして酸化スズがコロイド粒子として分散した水性ゾルが得られる。この水性ゾル

は必要に応じて脱アルカリすることもできるが、その場合イオン交換樹脂を用いることができる。本発明における水性ゾルはそのまま用いることもできるが、基体に対する塗布性を増すために有機溶媒に置換して用いることも可能である。

有機溶媒で置換したゾル（以後オルガノゾルとよぶ）は前記した水性ゾルをそのまま、或は脱アルカリした後、その分散媒である水を実有機溶媒で置換する方法によって調製される。この置換法には共沸等公知の方法が採用でき、例えば有機溶媒としてもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等アルコール類、ニチルセロソルブ等エーテル類等が適宜に使用できる。

また本発明において用いる酸化スズを含む基体には、膜の付着強度及び硬度を向上させるためにバインダーとしてSi(OR)₄、R₃Si(OR)（R=H、Me、Et、n-Pr、i-Pr、Bu、n-Bu、i-Bu、Ph、C₆H₅、C₆H₄、C₆H₃、C₆H₂、C₆H、C₅H₄、C₅H₃、C₅H₂、C₅H、C₄H₃、C₄H₂、C₄H、C₃H₃、C₃H₂、C₃H、C₂H₃、C₂H₂、C₂H、C₁H₃、C₁H₂、C₁H、C₀H）等のケイ素化合物を用いる。また、膜の付着強度及び硬度を向上させるために、膜中に

質である MgF_2 等を添加することも可能である。更に基体との濡れ性を向上させるために種種の界面活性剤を添加することもできる。

上記で合成したゾル液の基体上への塗布法としては従来用いられてきた方法、即ちスピンコート、ディップコート、スプレーコート法等が好適に使用できる。また、スプレーコートして表面に凹凸を形成し防眩効果も併せて付与してもよく、その場合防眩帯電防止膜となった本発明品の上にシリカ被膜等のハードコート进行けてもよい。さらには、本発明の帯電防止膜の上にスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアコートを設けてもよい。

また、同様に本発明品の帯電防止膜の上に、 MgF_2 、 SiO_2 等の酸化スズより成る膜より低屈折率の材料を含む液を適宜の光学膜厚となるようコートして、多層干渉効果による低反射の帯電防止膜とすることもできる。

本発明の帯電防止膜を形成する基体としては、ブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計

化スズと強固に結合をするため分散性が損なわれ、さらにコート膜とした場合も高特性が得られにくいものと考えられる。pHが上記範囲を逸脱した場合には電気二重層の効率よく形成が阻害されるために分散性が損なわれるものと考えられる。

[実施例]

実施例1

Sbを15mol%ドープした SnO_2 粉末(平均粒径 $1\mu m$)1.5gをLiOHであらかじめpH10.5に調整した水溶液50g中に添加して30℃下に保持しホモミキサーで1時間攪はんしてゾルを調製した。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.05\mu m$ であった。

尚、分散粒子の平均粒径は太陽電子製レーザー粒度解析システムLPA-3000/3100を用いて測定した。更にこのゾルをブラウン管パネル表面にスピンコート法により1500rpmの回転速度で5分間塗布し、その後100℃で30分間加熱し、1000Åの膜を得た。このコート膜の表面抵抗

は $6 \times 10^9 (\Omega/\square)$ であった。本発明における酸化スズゾルはそれ自体で基体上への塗布液として供し得るため、低沸点の溶媒を用いた場合、室温下での乾燥で均一な酸化スズ膜が得られるが、高沸点溶媒を用いた場合或は膜の強度を向上させたい場合、塗布した基板を加熱する。加熱温度の上限は通常は基板に用いられるガラス、プラスチック等の軟化点によって決定される。この点も考慮すると好ましい温度範囲は100～400℃である。

[作用]

本発明におけるpH9～13の範囲におけるアルカリ水溶液の酸化スズに対する分散環境は必ずしも明確ではないが、酸化スズ表面の水酸基とアルカリカチオンの置換により表面に電気二重層が形成され、それにより粒子の凝集が妨げられるものと考えられる。またKOHを用いた場合カリウムイオンの塩基性度が高くは

は $6 \times 10^9 (\Omega/\square)$ であった。

実施例2

アルカリとしてNaOHを用いた以外実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.04\mu m$ であった。実施例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は $5 \times 10^9 (\Omega/\square)$ であった。

実施例3

アルカリとしてNH₄OHを用いた以外実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.03\mu m$ であった。実施例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は $7 \times 10^9 (\Omega/\square)$ であった。

実施例4

LiOHによってpHを12.0に調整した水溶液を用いた以外は実施例1と同様に行った。このゾルの平均粒径は $0.02\mu m$ であった。実施例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は $8 \times 10^9 (\Omega/\square)$ であった。

実施例5

KOHによってpHを9.0に調整した水濁液を用いた以外は実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.07\mu\text{m}$ であった。実施例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は $9 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例6

実施例1で得た水性ゾルにエタノールを加え、水により水とエタノールの1部を留去してエタノールを分散媒とするオルガノゾルを合成した。このゾルの分散粒子の平均粒径は $0.05\mu\text{m}$ であった。さらにこのオルガノゾルをブラウン管パネル表面にスピンコート法により1500rpmの回転速度で5秒間塗布し、その後200℃で30分間加熱し、約100nmの膜を得た。このコート膜の表面抵抗は $5 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例7

実施例2で得た水性ゾルを用いた以外は実施例6と同様に行った。このコート膜の表面抵抗

は $1 \times 10^5 (\Omega/\square)$ であった。

実施例12

実施例6で得た液をブラウン管パネル表面にスプレーコートし、防眩効果を有する凹凸膜を得た。この膜の表面抵抗は $3 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例13

実施例9で得た液をブラウン管パネル表面にスプレーコートし、防眩効果を有する凹凸膜を得た。この膜の表面抵抗は $9 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例14

SiO₂粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$)1.5gを用いた以外は実施例1と同様に行なった。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.08\mu\text{m}$ であった。またコート膜の表面抵抗は $1 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例15

実施例6で得た液に3重量% MgF₂、エタノール

は $4 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例8

実施例3で得た水性ゾルを用いた以外は実施例6と同様に行った。このコート膜の表面抵抗は $8 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例9

実施例6で得たオルガノゾルにエチルシリケートをエタノールにシリカ換算で3重量%添加して溶液を等量混合して得た液を用いた以外は実施例6と同様に行った。このコート膜の表面抵抗は $2 \times 10^5 (\Omega/\square)$ であった。

実施例10

Fを5mol%ドープした酸化スズを用いた以外は実施例1と同様に行なった。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.06\mu\text{m}$ であった。また表面抵抗は $9 \times 10^4 (\Omega/\square)$ であった。

実施例11

Pを5mol%ドープした酸化スズを用いた以外は実施例1と同様に行なった。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.09\mu\text{m}$ であった。また表

面のエタノール液を各々等量混合して液を作り同様に評価した。コート膜の表面抵抗は $3 \times 10^5 (\Omega/\square)$ であった。この実施例6におけるコート膜の複屈折率が5.2%であるのに対し本実施例においては2.3%であった。

実施例16

実施例6で得たコート膜上に3重量% MgF₂、エタノールゾル液及びシリカ換算で3重量% エチルシリケートのエタノール液を等量混合した液を同様にコートした。実施例6におけるコート膜の複屈折率が5.2%であるのに対し本実施例においては1.3%であった。またコート膜の表面抵抗は $2 \times 10^5 (\Omega/\square)$ であった。

比較例1

KOHによりpHを10.5に調整した液を用いた以外は実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ であった。さらにこのゾルをブラウン管パネル表面にスピンコート法により1500rpmの回転速度で5秒間塗布し、その後200℃で30分間加熱し、約100nm

の膜を得た。このコート膜の表面抵抗は 7×10^{10} (Ω/\square) であった。

比較例 2

LiOHによりpHを8.0に調整した液を用いた以外は実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.15 \mu\text{m}$ であった。比較例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は 3×10^{10} (Ω/\square) であった。

比較例 3

NaOHによりpHを14.0に調整した液を用いた以外は実施例1と同様に行った。このゾル中の分散粒子の平均粒径は $0.19 \mu\text{m}$ であった。比較例1と同様に膜を形成し、その表面抵抗は 5×10^{10} (Ω/\square) であった。

比較例 4

比較例1によって得た水性ゾルを用いた以外は実施例6と同様な方法でオルガノゾルを合成し、同様な評価を行った。このコート膜の表面抵抗は 5×10^{11} (Ω/\square) であった。

【発明の効果】

本発明に係わる結化スズゾルは極めて分散性、安定性に優れるため種種の用途に適用可能であり、スプレーまたはスピンコート或は溶液中に基体を浸漬するなどの簡便な方法により効果よく優れた帯電防止膜を提供することが可能となる。

本発明は生産性に優れ、かつ真空中を必要としないので装置も比較的簡単なものでよい。特にCRTのパネルフェイス面等の大面積の基体にも充分適用でき、量産も可能であるため工業的価値は非常に高い。